第29卷 第6期
2015年6月
材料研究学报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH
Vol. 29 No. 6
June 2015

Nb/NbCr$_2$合金表面硅化物涂层的高温抗氧化性能*

乔彦强 李懋源 郭喜平

(西北工业大学凝固技术国家重点实验室 西安 710072)

摘 要 用扩散渗法在Nb/NbCr$_2$合金表面制备硅化物涂层, 研究了基体合金和涂层在1250℃的氧化行为。结果表明:在Nb/NbCr$_2$合金表面渗Si所得硅化物涂层由(Nb, Cr)Si$_2$和(Cr, Nb)Si$_2$两相组成, 过渡层为(Nb, Cr)$_5$Si$_3$, 涂层的生长动力学服从抛物线规律。基体合金在1250℃氧化形成的氧化膜为Nb$_2$O$_5$和CrNbO$_4$交替分布的疏松组织, 与基体有剥离现象。渗Si涂层在1250℃氧化形成的氧化膜较为致密完整, 与残留涂层结合良好, 为SiO$_2$和CrNbO$_4$混合氧化膜, 改善了合金的高温抗氧化性能。

关键词 材料失效与保护, Laves相NbCr$_2$, 扩散渗, 硅化物涂层, 抗氧化性能

分类号 TG174 文章编号 1005-3093(2015)06-0410-07

High Temperature Oxidation Resistance of Silicide Coatings on Nb/NbCr$_2$ Alloy

QIAO Yanqiang LI Maoyuan GUO Xiping**

(State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China Nos. 51401166 & 51371145, Natural Science Basic Research Plan in Shaanxi Province of China No. 2014JQ6215, and Research Fund of the State Key Laboratory of Solidification Processing (NWPU) No. 116-QP-2014.

Manuscript received September 28, 2014; in revised form December 18, 2014.

**To whom correspondence should be addressed, Tel:(029)88494873, E-mail: xpguo@nwpu.edu.cn

ABSTRACT Silicide coatings on Nb/NbCr$_2$ alloy were prepared by pack cementation method. The oxidation behavior of the bare- and coated-alloy was examined by isothermal test at 1250 ℃ in static air. The results show that the silicide coatings are composed of (Nb, Cr)Si$_2$ and (Cr, Nb)Si$_2$ phases. There exist a transitional layer of (Nb, Cr)$_5$Si$_3$ in between the main coating and substrate. The coating growth kinetics at 1250℃ fits to parabolic law. The oxidation of Nb/NbCr$_2$ alloy resulted in alternate layers of Nb$_2$O$_5$ and CrNbO$_4$ with porous structure, which was wrinkling even spalling off after oxidation. The scale formed on the silicide coating after oxidation at 1250℃ was mainly composed of SiO$_2$ and CrNbO$_4$. The scale was relatively dense and had a good bond with the residual coating, thus showing an excellent oxidation resistance.

KEY WORDS materials failure and protection, Laves phase NbCr$_2$, pack cementation process, silicide coating, oxidation resistance

随着航空航天工业技术的飞速发展, Laves相NbCr$_2$因具有适当的密度(7.7 g/cm^3)、较高的熔点(1770℃)、高温下优良的力学性能和潜在的抗氧化腐蚀性能, 引起了国内外很多研究者的关注[1, 2]。但是该相中的有序点阵及金属键与共价键共存使其室温脆性很大, 严重阻碍了它的实际应用[3, 4]。因此, 目前众多已报道的研究工作主要集中在该合金的脆性。主要的韧化途径, 有合金化、细化晶粒和第二相增韧等。例如, Chan等[1]通过添加合金元素Ti, 可使该合金的断裂韧性提高到20.1 MPa·m$^{1/2}$。鲁世强等[5, 6]通过软第二相固溶体和添加合金元素Al来增韧Laves相NbCr$_2$, 也取得了较好的效果。但是还有另一个制约Laves相NbCr$_2$合金实际应用的障碍, 是其在1149℃以上的抗氧化性较差[7]。因此,

* 国家自然科学基金51401166和51371145, 陕西省自然科学基金2014JQ6215和凝固技术国家重点实验室西北工业大学自主研究课题116-QP-2014资助项目。

2014年9月28日收到初稿; 2014年12月18日收到修改稿。

本文联系人: 郭喜平, 教授

为了使其能在1200℃以上使用, 提高其高温抗氧化性尤为重要。

Brady等[8, 9]研究了Laves相$NbCr_2$合金在干燥空气、湿空气及含硫气氛中的氧化行为, 发现所形成的氧化膜均较容易剥落。Ohta等[10]用粉末冶金的方法制备$NbCr_2$, 考察了其在950℃的抗氧化性能, 发现$NbCr_2$随着氧化时间的增加呈线性规律。鲁世强等通过添加合金化元素和优化制备工艺来改善该合金的抗氧性能, 发现合金化元素Al对Laves相$NbCr_2$合金的抗氧化性影响较小, 而添加Si可以显著提高其抗氧化性, 而复合添加Al、Si和Y的合金抗氧化性能好于加入单一合金元素的抗氧化性能[11-13]。晶粒细化有利于提高Laves相$NbCr_2$合金表面氧化膜与基体的粘附性, 从而提高了抗氧化性[14, 15]。通过机械合金化和热压烧结工艺的调节也可优化晶粒尺寸, 从而提高抗氧化性[16, 17]。但是, 即使通过上述改善措施, 该合金还是极易发生"Pesting"氧化现象。表面涂层技术是一种能兼顾合金的抗氧化性能和力学性能的有效途径。本文用高温固相渗Si的方法在Nb/$NbCr_2$合金表面制备硅化物涂层, 分析涂层的相组织, 并研究基体合金和渗Si试样在1250 ℃的静态氧化行为。

1 实验方法

用真空自耗电弧熔炼法制备名义成分为Nb-35Cr (%, 原子分数) 的母合金锭。用线切割从母合金锭中切取尺寸为7 mm×7 mm×7 mm 的块状试样, 将其表面逐级打磨至1200#水砂纸, 然后在酒精中超声清洗后烘干。渗剂组成为10Si-5NaF-85Al_2O_3 (%, 质量分数)。按照目标比将各种原料粉末称重后再混合球磨3.5 h, 使其充分混合和细化。将被渗试样埋入装有渗剂的Al_2O_3坩埚中, 用高温粘结剂将坩埚和盖子密封。在1250℃保温一定时间制备出渗Si涂层。在管式炉中进行基体合金和渗Si试样的静态氧化, 氧化温度为1250℃, 时间为10 h。

用光学显微镜4XB-TV测量涂层和氧化膜的厚度。用扫描电镜(SEM, TESCAN MIRA 3)观察涂层及氧化膜的组织形貌。用X射线衍射仪(XRD, 荷兰Panalytical X'Pert PRO)及能谱仪(EDS)确定涂层和氧化膜的相组成及微区成分。

2 结果和讨论

2.1 基体合金的微观组织

图1给出了Nb/$NbCr_2$合金铸态组织的背散射(BSE)像, 可见该铸态合金组织均匀, 主要由两相构成(图1a)。EDS成分分析结果表明, 图1b中白色区域的成分为80.97Nb-19.03Cr (原子分数, 下同), 为Nb基固溶体; 灰白相间区域的成分为49.56Nb-50.44Cr, 为$NbCr_2$+(Nb)共晶, 与Bewlay等人[18, 19]的研究结果一致。因此, 该合金铸态由大块Nb固溶体和$NbCr_2$+(Nb)共晶组成。

2.2 涂层组织的形成

图2和图3分别给出了经1250℃保温不同时间(0.5, 2, 5和8 h) 所制备渗Si涂层的表面XRD谱和横截面的BSE像。由图2可见, 保温不同时间所制备的涂层均由$(Nb, Cr)Si_2$和$(Cr, Nb)Si_2$两相组成。保

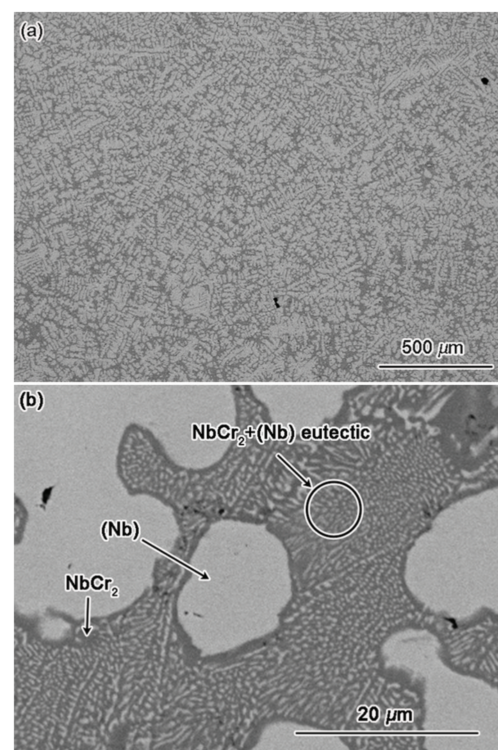


图1 Nb/$NbCr_2$合金铸态组织的BSE像

Fig.1 BSE images of the as-cast Nb/$NbCr_2$ alloy: (a) low magnification and (b) high magnification

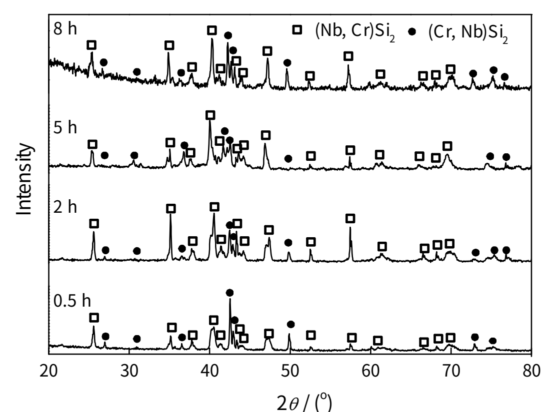


图2 经1250℃制备渗Si涂层的XRD谱

Fig.2 XRD spectra of the coatings prepared by deposition of Si at 1250℃ for 0.5, 2, 5 and 8 h

温0.5–8 h的渗Si涂层厚度均匀, 主要由一层构成, 较为致密, 过渡层不明显(图3)。但由于硅化物本身脆性较大, 涂层中有较多裂纹, 而且部分裂纹贯穿整个涂层。保温0.5 h的涂层厚度约为80 μm, 随着保温时间的延长涂层不断增厚, 8 h时厚度达到约237 μm, 但结构和相组成不变。图4给出了1250℃保温8 h的渗Si涂层的高倍BSE像。涂层中的白色区域的EDS成分分析结果为27.42Nb-6.70Cr-65.88Si, 摩尔比满足n(Nb+Cr)∶n(Si)≈1∶2, 表明其应为(Nb, Cr)Si_2; 灰色区域的EDS成分分析结果为28.32Cr-3.23Nb-68.45Si, 摩尔比满足n(Cr+Nb)∶n(Si)≈1∶2, 表明其应为(Cr, Nb)Si_2 (图4a), 与XRD分析结果一致(图2)。在涂层与基体之间的界面处有一层厚度为2–5 μm的不连续过渡层, 其成分为56.40Nb-7.53Cr-36.07Si, 摩尔比满足n(Nb+Cr)∶n(Si)≈5∶3。根据Nb-Cr-Si三元相图, 该过渡层相组成应为(Nb, Cr)$_5$Si$_3$[20]。另外, 在涂层的制备过程中基体合金的组织结构变化微小。

在渗Si过程中, 涂层的生长受被渗元素原子在合金中向基体方向的扩散速率及基体合金中的原子向外扩散的速率控制。首先, 被渗元素Si与催化剂NaF反应生成气态的氟化物SiF_x(x=1, 2, 3和4), 在

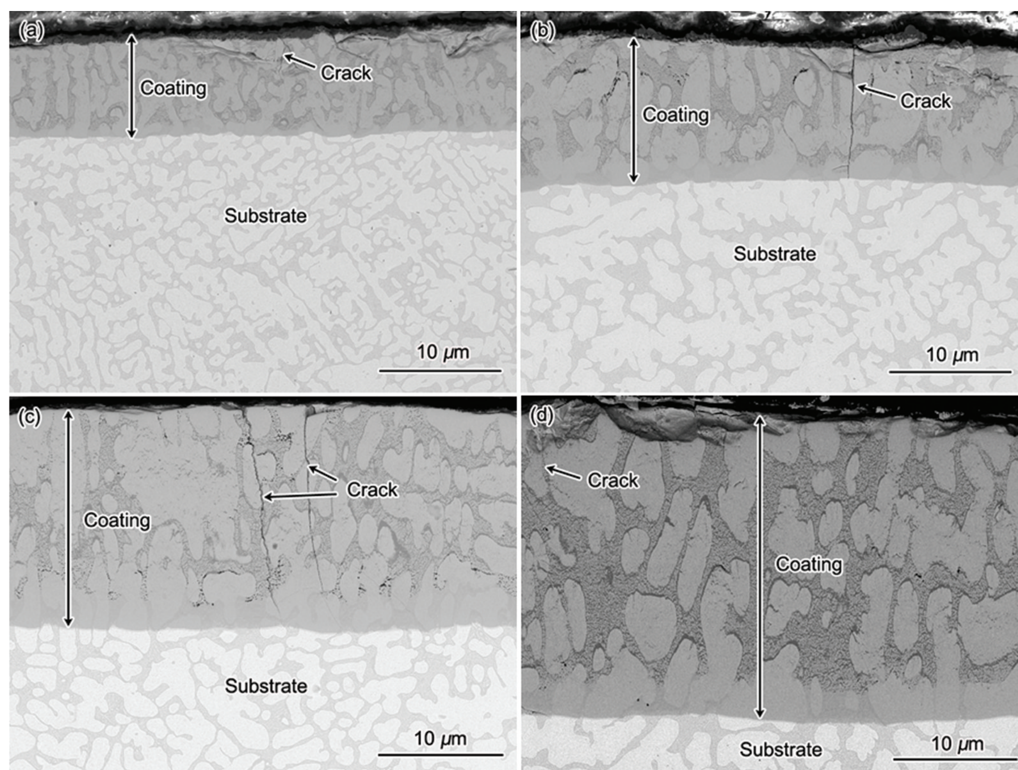


图3 经1250 ℃保温不同时间所制备渗Si涂层横截面的BSE像

Fig.3 Cross-sectional BSE images of the coatings prepared by deposition of Si at 1250 ℃ for (a) 0.5, (b) 2, (c) 5 and (d) 8 h

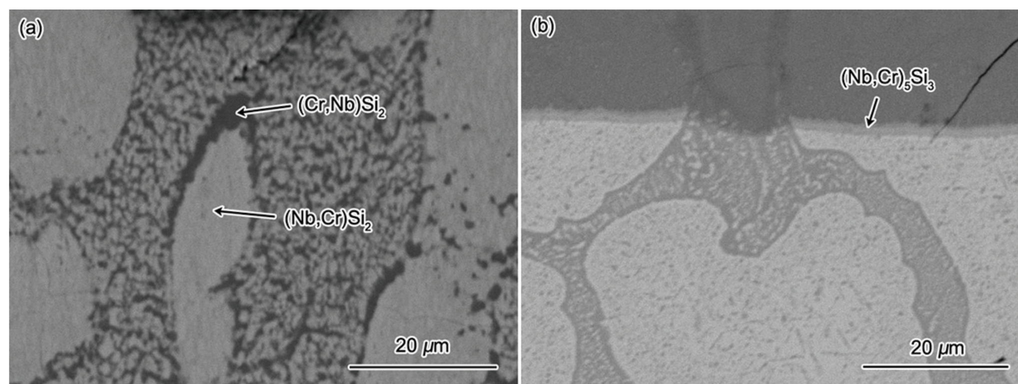


图4 在1250 ℃保温8 h渗Si涂层的高倍BSE像

Fig.4 Magnified BSE images of the coating prepared by deposition of Si at 1250℃ for 8 h: (a) coating and (b) transitional layer

活度梯度力的驱动下气相的SiF_x向基体表面扩散，并在界面处发生分解、置换或歧化等反应，从而生成活性Si原子[21, 22]。SiF_2的气体分压高于其它氟化物，因此Si的运输和沉积主要靠SiF_2。产生活性Si原子后，在浓度梯度的作用下Si原子将向基体合金内部扩散而形成相应的硅化物涂层。在Nb/NbCr$_2$体系中，Si扩散进入基体后首先形成低硅化物$NbSi_x$和$CrSi_x$ ($x < 2$)，随着Si原子的继续向内扩散低硅化物将会转变为高硅化物$NbSi_2$和$CrSi_2$，分别发生反应$NbSi_x$+Si→$NbSi_2$和$CrSi_x$+Si→$CrSi_2$。根据文献报道[23]，Nb固溶体与Si反应先形成Nb_5Si_3，进而发生Nb_5Si_3+7Si→5$NbSi_2$反应形成$NbSi_2$涂层。在Ti-Si体系中，随着Si原子的不断渗入依次发生Ti_3Si→Ti_5Si_3→Ti_5Si_4→TiSi→$TiSi_2$，最后形成$TiSi_2$涂层[24]。Cr-Si体系的反应过程与Ti-Si体系相似[24, 25]，即可能经历Cr_3Si→Cr_5Si_3→CrSi→$CrSi_2$转变过程，最后形成$CrSi_2$涂层。因此，在NbCr$_2$+(Nb)共晶中(Nb)直接转变为(Nb, Cr)Si$_2$；而根据前面成分分析结果，NbCr$_2$转变为(Cr, Nb)Si$_2$相中n(Nb)∶n(Cr)≠1∶2 (Cr和Nb分别为28.32和3.23，而且共晶中(Nb)转变成的(Nb, Cr)Si$_2$尺寸较基体中的略有增大，因此NbCr$_2$中的大部分Nb与Si反应生成(Nb, Cr)Si$_2$。由此可见，共晶中的NbCr$_2$与Si反应后转变为(Nb, Cr)Si$_2$和(Cr, Nb)Si$_2$两相。因此，Nb/NbCr$_2$合金经渗Si后涂层中的组织形貌基本保持了原合金的形貌。这与Guo等[26, 27]的研究结果相似，他们发现在Nb-Ti-Si基超高温合金表面Si-Al-Y或者Si-Zr-Y共渗后，涂层中富Ti和Hf的粒状(Nb, X)Si$_2$ (X=Ti, Cr和Hf)与富Hf的块状(Ti, Nb)$_5$Si$_4$还保持了原来(Nb, X)$_5$Si$_3$的形貌。综上分析，该涂层的形成主要是通过Si向内扩散。图5给出了渗Si涂层厚度随时间的变化曲线。可以看出，涂层厚度与保温时间的平方根成正比，拟合后的方程为

$$y = 19.91 + 73.31t^{1/2} \quad (0.5 \leq t \leq 8)$$

其中y为涂层厚度，μm；t为保温时间，h。该拟合方程表明，涂层的生长大致遵循抛物线规律，说明涂层的形成是由扩散控制的。

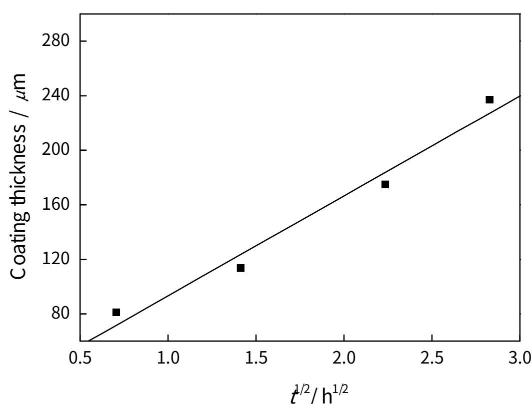


图5 在1250℃保温涂层厚度与保温时间(t)的关系

Fig.5 Relationship between coating thickness and holding time (t) of the coatings prepared by deposition of Si at 1250℃

2.3 基体合金和渗Si涂层在1250℃的氧化行为

图6给出了基体合金和渗Si试样(8 h)在1250℃氧化10 h后氧化膜表面的XRD谱。由图6可见，未加涂层的基体合金氧化后所得氧化膜主要由$CrNbO_4$和Nb_2O_5组成。图7给出了基体合金在1250℃氧化10 h后横截面的BSE像。图7表明，氧化膜疏松多孔，有很多裂纹，厚度约为2−2.2 mm，与基体有剥离现象。由此可见，该合金在1250 ℃下氧化形成的氧化膜不具有保护性。图7b−d为氧化膜的高倍BSE像，可以看出，整个氧化膜主要由浅灰色和深灰色两相构成。根据EDS成分分析结果，浅灰色相和深灰色相的成分分别为24.18Nb-1.17Cr-74.65O和20.17Nb-17.47Cr-62.36O。结合XRD分析结果可知，氧化膜中浅灰色相为Nb_2O_5，深灰色相为$CrNbO_4$。另外，该氧化膜基本呈两相交替分布。其原因是，形成的Nb_2O_5膜体积膨胀较大而剥离基体，使Nb_2O_5膜前沿Cr含量较高，继续氧化形成$CrNbO_4$。该氧化过程持续交替，形成了Nb_2O_5和$CrNbO_4$交替分布结构[28]。图7e为氧化膜和基体之间界面处横截面的BSE像。在界面处"A"和"B"所示的成分分别为77.61Nb-7.19Cr-15.20O和53.73Nb-32.26Cr-14.01O，可见其中的Cr含量明显低于基体合金中Nb基固溶体和NbCr$_2$+(Nb)共晶中的含量(19.03和50.44，%)。这说明，在氧化过程中有明显的Cr外扩散现象。

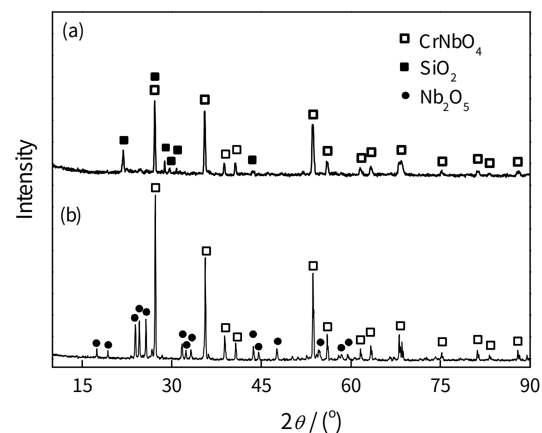


图6 基体合金和渗Si试样(8 h)在1250 ℃氧化10 h后氧化膜表面的XRD谱

Fig.6 XRD spectra of the scale surfaces of the (a) coating prepared at 1250 ℃ for 8 h and (b) bare alloy after oxidized at 1250 ℃ for 10 h

图8a和8b给出了渗Si试样 (8 h) 在1250℃氧化10 h后横截面的BSE像。由图8a可以看出, 在1250℃氧化后在涂层上方形成一层较为完整致密的氧化膜, 与残余涂层结合良好, 膜厚约为80−92 μm。

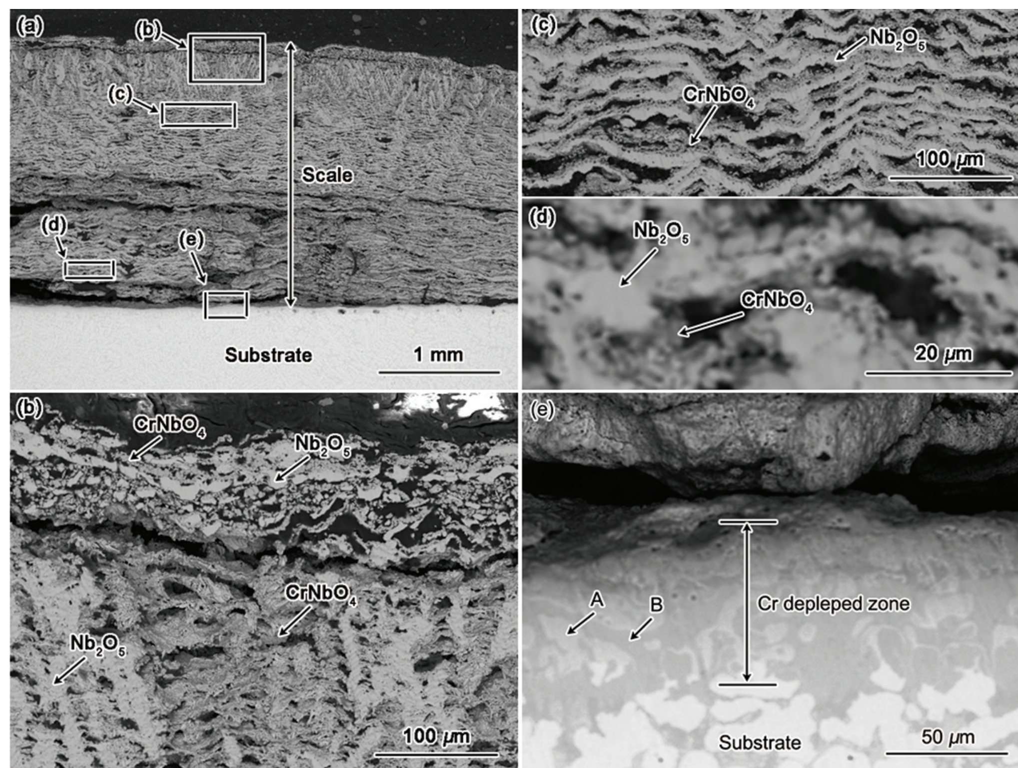


图7 基体合金在1250℃氧化10 h后横截面的BSE像

Fig.7 Cross-sectional BSE images of the bare alloy after oxidation at 1250℃ for 10 h: (a)~(d) scale; (e) interface between scale and substrate

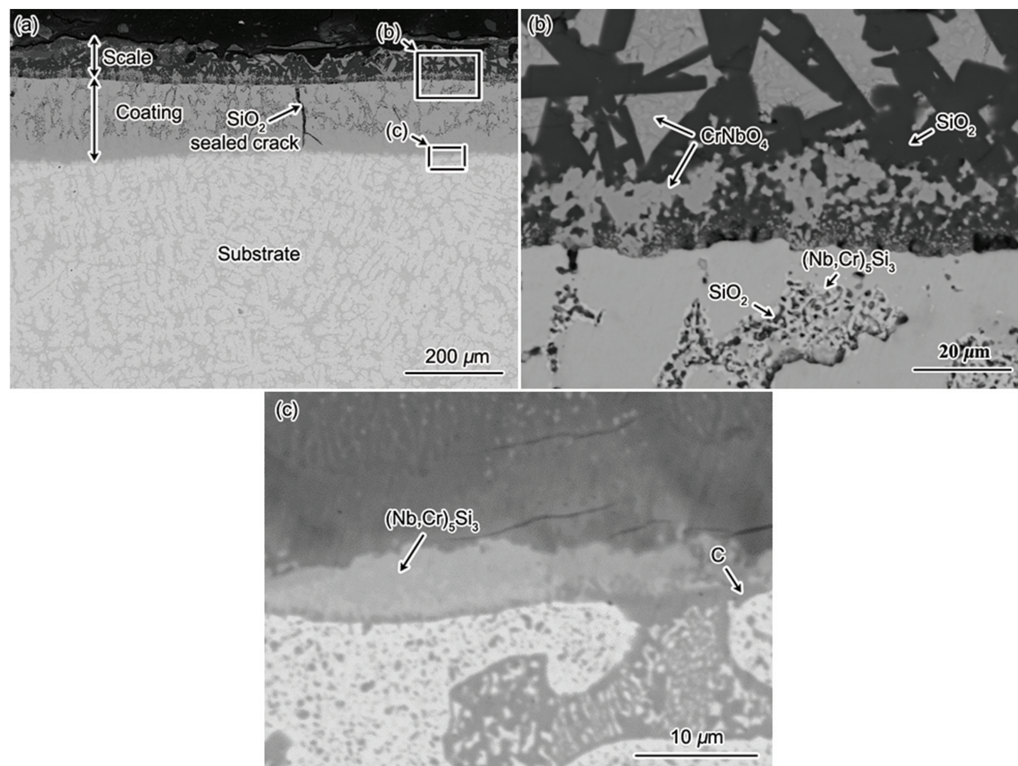


图8 渗Si涂层 (8 h) 在1250℃氧化10 h后横截面的BSE像

Fig.8 Cross-sectional BSE images of the coating prepared at 1250℃ for 8 h after oxidized at 1250 ℃ for 10 h: (a) and (b) scale; (c) transitional layer

同时, 原涂层中的裂纹也已被高温下的玻璃态SiO_2弥合。由此可见, 渗Si后所得硅化物涂层明显改善了Nb/$NbCr_2$合金在1250 ℃的抗氧化性能。结合XRD (图6a) 和EDS分析, 图8b中灰色组织为$CrNbO_4$相 (13.76Cr-16.65Nb-69.59O), 黑色组织为SiO_2相 (28.21Si-0.65Cr-0.92Nb-70.22O)。在残余涂层中原共晶组织转变成的硅化物也部分氧化生成SiO_2 (21.99Si-3.89Cr-4.56Nb-69.56O), 造成贫Si而形成了(Nb, Cr)$_5$Si$_3$ (39.83Si-19.77Cr-40.40Nb)。图8c为渗Si试样 (8 h) 在1250 ℃氧化10 h后残余涂层与基体之间界面横截面的BSE像。可见在高温热处理后(Nb, Cr)$_5$Si$_3$过渡层厚度有所增加 (6~9 μm), 其成分为35.80Si-6.22Cr-57.97Nb。在过渡层与基体之间的界面处出现一互扩散层(C层), 其成分为17.28Si-48.76Cr-33.96Nb。根据Nb-Cr-Si三元相图, 其为高Si含量的Nb(Cr, Si)$_2$[20]。综合以上分析, 渗Si涂层氧化后形成的SiO_2和$CrNbO_4$混合氧化膜可有效阻止氧向涂层内的进一步扩散, 从而为Nb/$NbCr_2$合金在1250℃下提供了较好的抗氧化保护。

3 结　论

1. Nb/$NbCr_2$合金表面渗Si后生成的涂层主要由(Nb, Cr)Si$_2$和(Cr, Nb)Si$_2$相组成, (Nb, Cr)$_5$Si$_3$过渡层较薄, 涂层生长动力学服从抛物线规律。

2. Nb/$NbCr_2$合金在1250 ℃氧化形成的氧化膜为Nb_2O_5和$CrNbO_4$交替分布的疏松组织。渗Si涂层在1250 ℃氧化形成较为致密完整的SiO_2和$CrNbO_4$混合氧化膜, 与残留涂层结合良好, 具有较优的高温抗氧化性能。

参 考 文 献

1 K.S. Chan, D.L. Davidson, The fracture resistance and crack•tip micromechanics of in· situ intermetallic composites, JOM, **48**(9), 62 (1996)

2 ZHENG Haizhong, LU Shiqian, XIAO Xuan, LI Xin, WANG Kelu, DONG Xianjuan, Research progress on brittleness of Laves phase $NbCr_2$ compounds at ambient temperature, Rare Metal Mater. Eng., **36**(1), 178(2007)
(郑海忠, 鲁世强, 肖　旋, 李　鑫, 王克鲁, 董显娟, Laves相$NbCr_2$室温脆性的研究进展, 稀有金属材料与工程, **36**(1), 178(2007))

3 K. S. Chan, Alloying effects on fracture mechanisms in Nb-based intermetallic in-situ composites, Mat. Sci. Eng. A, **329**, 513(2002)

4 ZHANG Mingjun, GUO Xiping, Microstructure and properties of Nb-Cr based multi-element alloy, Rare Metal Mater. Eng., **37**(6), 984(2008)
(张明军, 郭喜平, Nb-Cr系多元合金的组织和性能, 稀有金属材料与工程, **37**(6), 984(2008))

5 XIAO Xuan, LU Shiqiang, MA Yanqing, HU Ping, HUANG Minggang, NIE Xiaowu, Effect of MA and soft second phase on microstructures and properties of Cr/Cr_2Nb composite materials, Rare Metal Mater. Eng., **37**(1), 119(2008)
(肖　璇, 鲁世强, 马燕青, 胡　平, 黄铭刚, 聂小武, MA和软第二相对Cr/Cr_2Nb复合材料组织与性能的影响, 稀有金属材料与工程, **37**(1), 119(2008))

6 ZHENG Haizhong, LU Shiqian, ZHU Jianye, ZHOU Wei, Effects of Al on the microstructure and fracture toughness of $NbCr_2$ alloys, Rare Metal Mater. Eng., **38**(1), 80(2009)
(郑海忠, 鲁世强, 祝建业, 周　伟, 合金元素Al对Laves相$NbCr_2$显微组织及断裂韧性的影响, 稀有金属材料与工程, **38**(1), 80 (2009))

7 ZHENG Haizhong, LU Shiqian, WANG Kelu, SU Qian, NIE Xiaowu, Progress in studies on high temperature oxidation resistance of Laves phase $NbCr_2$ compounds, Corr. Sci. Prot. Technol., **19**(6), 427(2007)
(郑海忠, 鲁世强, 王克鲁, 苏　倩, 聂小武, Laves相$NbCr_2$高温抗氧化性研究的进展, 腐蚀科学与防护技术, **19**(6), 427(2007))

8 M. P. Brady, J. H. Zhu, C. T. Liu, P. F. Tortorelli, L. R. Walker, Oxidation resistance and mechanical properties of Laves phase reinforced Cr in-situ composites, Intermetallics, **8**(9-11), 1111(2000)

9 M. P. Brady, P. F. Tortorelli, L. R. Walker, Water vapor and oxygen/sulfur-impurity effects on oxidation and nitridation in single- and two-phase Cr-Nb alloys, Oxid. Met., **58**(3/4), 297(2002)

10 T. Ohta, Y. Nakagawa, Y. Kaneno, H. Inoue, T. Takasugi, Microstructures and mechanical properties of $NbCr_2$ and $ZrCr_2$ Laves phase alloys prepared by powder metallurgy, J. Mater. Sci., **38**(4), 657(2003)

11 ZHENG Haizhong, LU Shiqian, Effect of multiple elements Al, Si and Y on high temperature oxidation of Cr-20Nb alloys, Rare Metal Mater. Eng., **40**(3), 433(2011)
(郑海忠, 鲁世强, Al, Si及Y多元合金化对Cr-20Nb合金高温氧化行为的影响, 稀有金属材料与工程, **40**(3), 433(2011))

12 H. Z. Zheng, S. Q. Lu, J. Y. Zhu, G. M. Liu, Effect of Al additions on the oxidation behavior of Laves phase $NbCr_2$ alloys at 1373 K and 1473 K, Int. J. Refr. Metals Hard Mater., **27**(3), 659(2009)

13 S. Q. Lu, H. Z. Zheng, L. P. Deng, J. Yao, Effect of silicon on the fracture toughness and oxidation behavior of hot pressed $NbCr_2$ alloys, Mater. Des., **51**, 432(2013)

14 ZHENG Haizhong, LU Shiqiang, Effects of grain refinement on high temperature oxidation behavior of Cr-25Nb alloys, Rare Metal Mater. Eng., **39**(10), 1082(2010)
(郑海忠, 鲁世强, 晶粒细化对Cr-25Nb合金高温氧化行为的影响, 稀有金属材料与工程, **39**(10), 1082(2010))

15 H. Z. Zheng, S. Q. Lu, Y. Huang, Influence of grain size on the oxidation behavior of $NbCr_2$ alloys at 950-1200 ℃, Corros Sci, **51**(2), 434(2009)

16 H. Z. Zheng, S. Q. Lu, Q. Su, F. J. Quan, Study on scaling of mechanically alloyed and hot pressed $NbCr_2$ Laves phase at 1200 ℃ in air, Int. J. Refr. Metals Hard Mater., **26**(1), 1(2008)

17 ZHENG Haizhong, LU Shiqian, HUANG Yi, Effect of mechanical alloying on oxidation behavior at 1100℃ of Laves phase $NbCr_2$ alloys by hot pressing synthesis, Rare Metal Mater. Eng., **38**(10), 1026(2009)
(郑海忠, 鲁世强, 黄　毅, 机械合金化对热压合成Laves相$NbCr_2$

合金1100℃氧化行为的影响, 稀有金属材料与工程, **38**(10), 1026 (2009))

18 B. P. Bewlay, M. R. Jackson, The effect of Hf and Ti additions on microstructure and properties of Cr_2Nb – Nb in situ composites, J. Mater. Res., **11**(8), 1917(1996)

19 B. P. Bewlay, H. A. Lipsitt, M. R. Jackson, W. J. Reeder, J. A. Sutliff, Solidification processing of high temperature intermetallic eutectic-based alloys, Mat. Sci. Eng. A, **192**, 534(1995)

20 N. David, Y. Cartigny, T. Belmonte, J.M. Fiorani, M. Vilasi, Thermodynamic description of the Cr-Nb-Si isothermal section at 1473 K, Intermetallics, **14**(4), 464(2006)

21 LI Ming, SONG Lixin, LE Jun, SONG Xueping, GUO Zhancheng, Microstructure and mechanism of pack siliconizing on niobium, J. Inorg. Mater., **20**(3), 764(2005)
(李 明, 宋力昕, 乐 军, 宋学平, 郭占成, 铌表面固体粉末包埋渗硅研究, 无机材料学报, **20**(3), 764(2005))

22 Y. Q. Qiao, X. P. Guo, Formation of Cr-modified silicide coatings on a Ti-Nb-Si based ultrahigh-temperature alloy by pack cementation process, Appl. Surf. Sci., **256**(24), 7462(2010)

23 ZHAO Luxiang, GUO Xiping, JIANG Yuanyuan, Preparation and structural formation of oxidation-resistant silicide coatings on Nb-based alloy by pack cementation technique, Chin. J. Nonferrous Metal., **17**(4), 576(2007)
(赵陆翔, 郭喜平, 姜嫄嫄, 铌基合金包埋渗法制备抗氧化硅化物涂层及其组织形成, 中国有色金属学报, **17**(4), 576(2007))

24 B. V. Cockeram, Growth and oxidation resistance of boron-modified and germanium-doped silicide diffusion coatings formed by the halide-activated pack cementation method, Surf. Coat. Technol., **76**(1), 20(1995)

25 Y. Du, J. C. Schuster, Experimental reinvestigation of the CrSi-Si partial system and update of the thermodynamic description of the entire Cr-Si system, J. Phase Equilib., **21**(3), 281(2000)

26 P. Zhang, X. P. Guo, Y and Al modified silicide coatings on an Nb-Ti-Si based ultrahigh temperature alloy prepared by pack cementation process, Surf. Coat. Technol., **206**(2), 446(2011)

27 LI Xuan, GUO Xiping, Effects of activators on formation of Si-Zr-Y co-deposition coatings on Nb-Ti-Si-Cr base ultrahigh temperature alloy, Acta Metall. Sin., **48**(11), 1394(2012)
(李 轩, 郭喜平, 催化剂对Nb-Ti-Si-Cr基超高温合金表面Si-Zr-Y共渗层组织的影响, 金属学报, **48**(11), 1394(2012))

28 D. J. Derry, G. D. Lees, The oxidation behaviour of a niobium-chromium-nickel alloy, Corros. Sci., **16**(4), 219(1976)